

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 10 July 1999 (10.07.99)	
International application No. PCT/DE98/02860	Applicant's or agent's file reference D-97 012 PCT
International filing date (day/month/year) 25 September 1998 (25.09.98)	Priority date (day/month/year) 27 September 1997 (27.09.97)
Applicant FINMANS, Peter et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

26 April 1999 (26.04.99)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer D. Barmes
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts D-97 012 PCT	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/DE 98/02860	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 25/09/1998	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 27/09/1997
Anmelder RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MINERALOEL ...et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. **Bestimmte Ansprüche haben sich als nichtrecherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).
2. **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).
3. In der internationalen Anmeldung ist **ein Protokoll einer Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** offenbart; die internationale Recherche wurde auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt,
 - das zusammen mit der internationalen Anmeldung eingereicht wurde.
 - das vom Anmelder getrennt von der internationalen Anmeldung vorgelegt wurde,
 - dem jedoch keine Erklärung beigelegt war, daß der Inhalt des Protokolls nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.
 - das von der Internationalen Recherchenbehörde in die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.
4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**
 - wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 - wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt.
5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**
 - wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 - wurde der Wortlaut nach Regel 38 2b) in der Feld III angegebenen Fassung von dieser Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Internationalen Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:

Abb. Nr. wie vom Anmelder vorgeschlagen keine der Abb.

weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

10
T 09/509400
Translation
NCL

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

1755

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference D-97 012 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE98/02860	International filing date (day/month/year) 25 September 1998 (25.09.98)	Priority date (day/month/year) 27 September 1997 (27.09.97)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 69/72		
Applicant RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MINERALOEL UND CHEMIE		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

I Basis of the report

II Priority

III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

IV Lack of unity of invention

V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

VI Certain documents cited

VII Certain defects in the international application

VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 26 April 1999 (26.04.99)	Date of completion of this report 22 October 1999 (22.10.1999)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE98/02860

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

 the international application as originally filed. the description, pages 3-11, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages 1,2, filed with the letter of 14 September 1999 (14.09.1999),
pages _____, filed with the letter of _____. the claims, Nos. 2-14, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1, filed with the letter of 14 September 1999 (14.09.1999),
Nos. _____, filed with the letter of _____. the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

 the description, pages _____
 the claims, Nos. _____
 the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No.
PCT/DE 98/02860**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-14	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

D1: GB-A 772 144

D2: US-A-4 264 370

Novelty

The subject matter of Claims 1-14 of the present application is novel over the presently available prior art (PCT Article 33(2)).

The subject matter of the present application concerns compositions containing:

- (A) one or more aluminium compounds having three ligands of general Formula (I) (beta-ketocarboxylic compounds) per aluminium atom; and
- (b) one or more glycol ether compounds as per Claims 1-7 and 10, their preparation as per Claims 8 and 9 and their use as ink additives as per Claims 11-14.

D1 describes mixtures containing aluminium alkyl acetoacetate compounds and glycol compounds or polyalkylene glycols that are useful as ink additives and differ from the subject matter of the present application in that the aluminium compounds always contain at least one alcoxylate group (see D1, page 1, right-hand column,

lines 56-69 and line 76 to page 2, left-hand column, line 43, and right-hand column, lines 75-78). D2 likewise describes mixtures containing aluminium and glycol compounds as ink additives (Claim 1, the examples and column 3, lines 8-57); it does not explicitly mention the compositions according to the application.

The subject matter of Claims 1-14 of the present application is therefore novel.

Inventive step

However, the subject matter of Claims 1-14 of the present application does not appear to be inventive (PCT Article 33(3)).

In view of the closest prior art in D1 and D2, the application is considered to address the problem of providing further compositions useful as ink additives containing aluminium and glycol ether.

This problem is solved by the compositions as per Claims 1 and 7 of the application (see the examples).

D2 discloses mixtures containing aluminium and glycol compounds as suitable ink additives, and also proposes trisubstituted compounds, *inter alia*, as preferred aluminium compounds (see D2, column 3, lines 30-46). Consequently, the solution proposed in the application, namely that of providing compositions containing aluminium and glycol compounds (I) trisubstituted with ligand (I) as per Claim 1, appears to be already suggested by D2 to a person skilled in the art.

The subject matter of the present application therefore does not appear to involve an inventive step.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 98/02860

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Contrary to PCT Rule 5.1(a)(iii), the description is not in line with the claims.

09509402

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

REC'D 09 NOV 2000

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT PCT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

16 T

Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts D-97 012 PCT	WEITERES VORGEHEN		siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/DE98/02860	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 25/09/1998	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 27/09/1997	
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C69/72			
Annehmer RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MINERALOEL ..et al.			

<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.</p>
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderliche Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 26/04/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 22.10.99
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Breimaier, W Tel. Nr. +49 89 2399 8327



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE98/02860

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

3-11	ursprüngliche Fassung
1,2	eingegangen am 14/09/1999 mit Schreiben vom 14/09/1999

Patentansprüche, Nr.:

2-14	ursprüngliche Fassung
1	eingegangen am 14/09/1999 mit Schreiben vom 14/09/1999

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

Beschreibung, Seiten:
 Ansprüche, Nr.:
 Zeichnungen, Blatt:

3. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):
4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-14
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-14
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-14
	Nein: Ansprüche

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE98/02860

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

D1 : GB-A 772 144

D2 : US-A 4 264 370

Neuheit

Der vorliegende Anmeldungsgegenstand gemäß den Ansprüchen 1-14 ist im Lichte des gegenwärtig vorliegenden Standes der Technik neu (Art. 33(2) PCT).

Der vorliegende Anmeldungsgegenstand betrifft Zusammensetzungen enthaltend
(A) eine oder mehrere Aluminiumverbindungen, die drei Liganden der
allgemeinen Formel (I) (beta-Ketocarboxylverbindungen) pro Aluminiumatom
aufweisen und
(B) eine oder mehrere Glykoletherverbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7
und 10, deren Herstellung gemäß den Ansprüchen 8 und 9 sowie deren
Verwendung als Farbenadditive gemäß den Ansprüchen 11 bis 14.

In dem Dokument D1 sind Gemische enthaltend Aluminiumalkylacetato-
acetatverbindungen und Glykolverbindungen bzw. Polyalkylenglykole als
Farbenadditive beschrieben, die sich von dem vorliegenden Anmeldungsgegenstand
dadurch unterscheiden, daß die Aluminiumverbindungen stets zumindest eine
Alkoxylatgruppe enthalten (siehe D1, Seite 1, rechte Spalte, Zeilen 56-69 und
Zeile 76 bis Seite 2, linke Spalte, Zeile 43, rechte Spalte, Zeilen 75-78).
Das Dokument D2 beschreibt ebenfalls Aluminium- und Glykolverbindungen
enthaltende Gemische als Farbenadditive (Anspruch 1, Beispiele und Spalte 3,
Zeilen 8-57), die anmeldungsgemäß Zusammensetzungen werden nicht explizit
genannt.

Der vorliegende Anmeldungsgegenstand gemäß den Ansprüchen 1 bis 14 ist
somit neu.

Erfinderische Tätigkeit

Der vorliegende Anmeldungsgegenstand gemäß den Ansprüchen 1 bis 14 scheint jedoch nicht erforderlich zu sein (Art. 33(3) PCT).

Die anmeldungsgemäß zu lösende Aufgabe im Lichte des nächstliegenden Standes der Technik D1 und D2 wird darin gesehen, weitere Aluminium- und Glykoletherhaltige Zusammensetzungen als Farbadditive bereitzustellen.

Dies wird anmeldungsgemäß durch die gemäß den Ansprüchen 1 und 7 beanspruchten Zusammensetzungen gelöst (siehe Beispiele).

Das Dokument D2 offenbart Aluminium- und Glykolverbindungen enthaltende Gemische als geeignete Farbadditive, wobei als bevorzugte Aluminiumverbindungen unter anderem auch trisubstituierte Verbindungen vorgeschlagen werden (siehe D2, Spalte 3, Zeilen 30 bis 46).

Die anmeldungsgemäß Lösung, nämlich Zusammensetzungen enthaltend die mit Ligand (I) gemäß Anspruch 1 trisubstituierten Aluminiumverbindungen und Glykolverbindungen bereitzustellen, scheint somit dem Fachmann bereits aus dem Dokument D2 nahegelegt zu sein.

Der vorliegende Anmeldungsgegenstand scheint somit nicht auf einer erforderlichen Tätigkeit zu beruhen.

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Die Beschreibung steht nicht, wie in Regel 5.1 a) iii) PCT vorgeschrieben, in Einklang mit den Ansprüchen.

Not Entered

09/509400
430 Rec'd PCT/PTO 27 MAR 2000

D-97012 PCT

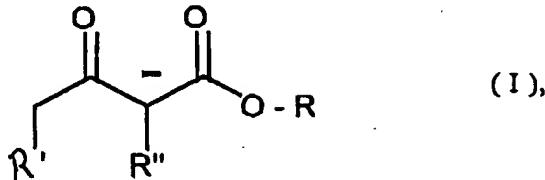
submitted 14.09.99

Patent claim 1 (new version)

1. Composition containing

5 (A) one or more aluminium compounds with three ligands per aluminium atom of the following kind

10



whereby

15

R stands for a C1 to C12 hydrocarbon residue, which may comprise 1 to 4 ether linkages and/or one hydroxy group,
and

R' and R'', independent of one another, stand for H and/or one C1 to C4 hydrocarbon residue and

20

(B) one or more glycol ether compounds.

25

30

35

**Aluminium alkyl aceto-acetate compounds, their manufacture and
use as an additive to printing ink**

5 The invention in question is concerned with compositions containing aluminium alkyl aceto acetate compounds, their manufacture and use as additives for printing inks.

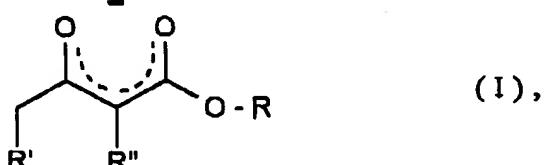
10 The use of aluminium tris-acetyl acetonate and aluminium tris-ethyl aceto acetate as a component in acrylate adhesives, silicone resins, intaglio inks and similar is known. For example, US 4,221,593 discloses the use of aluminium di-isopropoxide mono-ethyl aceto acetate and aluminium tris-ethyl aceto acetate as gelling agents for paint binders. Depending on the reaction conditions Aluminium tris-acetyl acetonate and aluminium tris-ethyl aceto acetate acts as cross linking agent of the material in question. Systems treated in this way, have advantages in application. They have improved rheology, higher resistance against environmental and temperature influences or increased strength (hardness, adhesion properties). Aluminium tris-acetyl acetonate has disadvantages with regard to the toxicity, high costs of raw materials, complicated synthesis, the solid aggregate state and the low solubility in all customary solvents. Aluminium tris-ethyl aceto acetate also has low solubility in all customary solvents and a high tendency to precipitation of solid matter as a result of crystallisation phenomena.

25 US 4,264,370 and GB-A-772 144 disclose mixtures containing glycol compounds respectively polyalkyl glycols and aluminium compounds, with the aluminium compounds being manufactured by conversion of aluminium alcoholates with sub-stoichiometric amounts of β -keto-carboxylates. The Aluminium compounds according to US 4,264,370 and GB-A-771 144 always contain at least one alkoxylate group.

The task of the invention in question is to develop aluminium compounds which do not have any or at least most of the disadvantages described above. In particular, the compounds are suitable as additives for printing inks and correspondingly have a high compatibility with printing ink binders, in particular for offset printing.

5 high compatibility with printing ink binders, in particular for offset printing.

Surprisingly, it was seen that aluminium compounds in certain solvents are suitable for this purpose. In the compositions according to the invention in question, aluminium compounds with at least one and at the most three, preferably three, ligands of the following kind are contained:



wherein

20 R stands for a C1 to C12, preferably C1 to C4 hydrocarbon residue, which may comprises 1 to 4, preferably 1 to 2, ether linkages and/or one hydroxy group. Particularly preferred R is a C1 to C2 alkyl residue, and R' and R", independent of one another, stand for H and/or one C1 to C4 alkyl residue, preferably for H and/or one C1 to C2 alkyl residue. Glycol-ether compounds are used as further components in the composition.

25 Further, the aluminium compound can be a conversion product of the above mentioned aluminium compounds (A) with compounds containing carboxyl (including acyl), ester, alcoholate or hydroxy groups, with the conversion products being aluminium compounds which further have at least one of the above mentioned ligands (I).

30 Aluminium tris(methyl-aceto acetate) II (= aluminium complex of 3-oxo-butane acid methyl ester [97494-08-1]), aluminium tris(ethyl aceto acetate) III [15306-17-9].

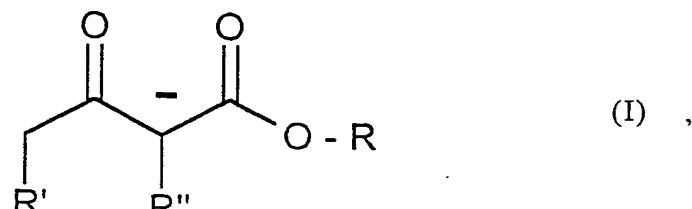
Patentanspruch 1 (neugefaßt)

5

1. Zusammensetzung enthaltend

(A) eine oder mehrere Aluminium-Verbindungen, die drei Liganden pro Aluminium - Atom der folgenden Art aufweisen:

10

15
worin

R für einen C1- bis C12- Kohlenwasserstoffrest steht, der weiterhin 1 bis 4 Ether-Bindungen und/oder eine Hydroxygruppe aufweisen kann und R' und R'' unabhängig voneinander für H und/oder einen C1- bis C4- Kohlenwasserstoffrest stehen, und

20
(B) eine oder mehrere Glykolether-Verbindungen.

25

30

35

Aluminiumalkylacetatoacetat-Verbindungen, deren Herstellung und Verwendung als Druckfarbenadditive

5

Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend Aluminium-alkylacetatoacetat - Verbindungen, deren Herstellung und Verwendung als Druckfarbenadditive.

10

Die Verwendung von Aluminiumtrisacetylacetonat und Aluminiumtrisethylacetatoacetat in Acrylatklebern, Siliconharzen, Tiefdruckfarben u. ä. als Komponente ist bekannt. Die US 4,221,593 offenbart z.B. die Verwendung von Aluminiumdiisopropoxidmonoethylacetatoacetat und Aluminiumtrisethylacetatoacetat als Geliermittel für Farbbindemittel. Durch Aluminiumtrisacetylacetonat und Aluminiumtrisethylacetatoacetat kann bei entsprechender Reaktionsführung eine Vernetzung des jeweiligen Materials erzielt werden. Solchermaßen behandelte Systeme zeigen anwendungstechnische Vorteile. Sie weisen eine verbesserte Rheologie, höherer Beständigkeit gegen Umwelt- und Temperatureinflüsse oder eine erhöhte Festigkeit (Härte, Klebeverhalten) auf. Aluminiumtrisacetylacetonat weist Nachteile hinsichtlich der Toxizität, hoher Rohstoffkosten, aufwendiger Synthese und des festen Aggregatzustands und der geringen Löslichkeit in allen üblichen Lösemitteln auf. Auch Aluminiumtrisethylacetatoacetat zeigt eine geringe Löslichkeit in allen üblichen Lösemitteln und eine starke Tendenz zur Ausfällung fester Bestandteile durch Kristallisierungsphänomene.

20

25

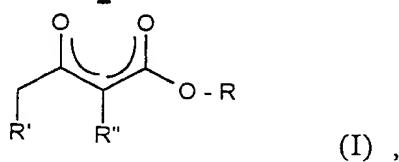
30

Die US 4,264,370 und die GB-A-772 144 offenbaren Gemische enthaltend Glykol-Verbindungen bzw. Polyalkylenglykole und Aluminium-Verbindungen, wobei die Aluminium-Verbindungen durch Umsetzung von Aluminiumalkoholaten mit unterstöchiometrischen Mengen an β - Keto- Carboxylaten hergestellt sind. Gegenstand der US 4,264,370 und die GB-A-772 144 sind Aluminium-Verbindungen, die stets zumindest eine Alkoxyat-Gruppe enthalten.

35

Aufgabe der Erfindung ist es, Aluminium-Verbindungen zu entwickeln, die alle oder zumindest die meisten der vorbeschriebenen Nachteile nicht aufweisen. Insbesondere sollen die Verbindungen als Additive für Druckfarben geeignet sein und demzufolge eine hohe Verträglichkeit mit Druckfarbenbindemitteln insbesondere für den Offsetdruck aufweisen.

Überraschend wurde festgestellt, daß sich hierfür Aluminium-Verbindungen in bestimmten Lösungsmitteln eignen. In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind solche Aluminium-Verbindungen enthalten, die mindestens einen und höchstens 3, vorzugsweise 3, Liganden der folgenden Art aufweisen:



15 worin
R für einen C1- bis C12-, vorzugsweise C1- bis C4-, Kohlenwasserstoff-Rest steht,
der weiterhin 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2, Ether-Bindungen und/oder eine Hy-
droxygruppe aufweisen kann. Insbesondere bevorzugt ist für R ein C1- bis C2- Al-
kyl-Rest und

20 R' und R'' stehen, unabhängig voneinander, für H und/oder einen C1- bis C4- Alkylrest, vorzugsweise für H und/oder einen C1- bis C2- Alkylrest.
Glykolether-Verbindungen werden als weitere Komponente in der Zusammensetzung eingesetzt.

25 Weiterhin kann die Aluminium-Verbindung ein Umsetzungsprodukt der oben genannten Aluminium-Verbindungen (A) mit Verbindungen enthaltend Carboxyl- (einschließlich Acyl-), Ester-, Alkoholat- oder Hydroxy-Gruppen sein, wobei die Umsetzungsprodukte Aluminium-Verbindungen sind, die weiterhin mindestens einen der oben bezeichneten Liganden (I) aufweisen.

30 Besonders geeignete Aluminium-Verbindungen sind Aluminium-tris(methyl-acetoacetat) II (= Aluminium-Komplex des 3-Oxo-butansäuremethylesters [97494-08-1]), Aluminium-tris(ethylacetoacetat) III [15306-17-9]

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 69/72, C09D 11/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/16739
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. April 1999 (08.04.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/02860		
(22) Internationales Anmeldedatum: 25. September 1998 (25.09.98)		
(30) Prioritätsdaten: 197 42 828.2 27. September 1997 (27.09.97) DE		
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MINERALOEL UND CHEMIE [DE/DE]; Überseeing 40, D-22297 Hamburg (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): FINMANS, Peter [DE/DE]; Grafschafter Strasse 1, D-47199 Duisburg (DE). DIBLITZ, Christina [DE/DE]; Blankeneser Chaussee 16, D-22869 Schenefeld (DE).		
(74) Anwalt: SCHUPFNER, Georg, U.; Müller, Schupfner & Gauger, Karlstrasse 5, D-21244 Buchholz (DE).		

(54) Title: ALUMINIUM ACETOACETATE COMPOUNDS, THE PRODUCTION AND USE THEREOF AS PRINTING INK ADDITIVES

(54) Bezeichnung: ALUMINIUMALKYLACETOACETAT-VERBINDUNGEN, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG ALS DRUCKFARBENADDITIVE

(57) Abstract

The invention relates to compositions containing aluminium trisalkylacetate compounds and glycol ether, and to a method for the production and use thereof, especially as a printing ink additive, in order to modify rheological behaviour.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung stellt Zusammensetzungen bereit, die Aluminiumtrisalkylacetat-Verbindungen und Glykolether enthalten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung, insbesondere als Druckfarbenadditiv zur Modifizierung des rheologischen Verhaltens.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Aluminiumalkylacetatoacetat-Verbindungen, deren Herstellung und Verwendung als Druckfarbenadditive

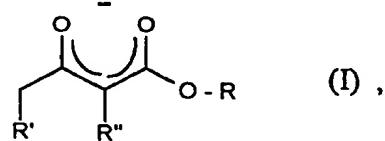
5 Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend Aluminiumalkylacetatoacetat - Verbindungen, deren Herstellung und Verwendung als Druckfarbenadditive.

10 Die Verwendung von Aluminiumtrisacetylacetonat und Aluminiumtrisethylacetatoacetat in Acrylatklebern, Siliconharzen, Tiefdruckfarben u. ä. als Komponente ist bekannt. Die US 4,221,593 offenbart z.B. die Verwendung von Aluminiumdiisopropoxidmonoethylacetatoacetat und Aluminiumtrisethylacetatoacetat als Geliermittel für Farbbindemittel. Durch Aluminiumtrisacetylacetonat und Aluminiumtrisethylacetatoacetat kann bei entsprechender Reaktionsführung eine Vernetzung des jeweiligen Materials erzielt werden. Solchermaßen behandelte Systeme zeigen anwendungstechnische Vorteile. Sie weisen eine verbesserte Rheologie, höherer Beständigkeit gegen Umwelt- und Temperatureinflüsse oder eine erhöhte Festigkeit (Härte, Klebeverhalten) auf. Aluminiumtrisacetylacetonat weist Nachteile hinsichtlich der Toxizität, hoher Rohstoffkosten, aufwendiger Synthese und des festen Aggregatzustands und der geringen Löslichkeit in allen üblichen Lösemitteln auf. Auch Aluminiumtrisethylacetatoacetat zeigt eine geringe Löslichkeit in allen üblichen Lösemitteln und eine starke Tendenz zur Ausfällung fester Bestandteile durch Kristallisationsphänomene.

25 Aufgabe der Erfindung ist es, Aluminium-Verbindungen zu entwickeln, die alle oder zumindest die meisten der vorbeschriebenen Nachteile nicht aufweisen. Insbesondere sollen die Verbindungen als Additive für Druckfarben geeignet sein und demzufolge eine hohe Verträglichkeit mit Druckfarbenbindemitteln insbesondere für den Offsetdruck aufweisen.

30 Überraschend wurde festgestellt, daß sich hierfür Aluminium-Verbindungen in bestimmten Lösungsmitteln eignen. In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen

sind solche Aluminium-Verbindungen enthalten, die mindestens einen und höchstens 3, vorzugsweise 3, Liganden der folgenden Art aufweisen:



5 worin

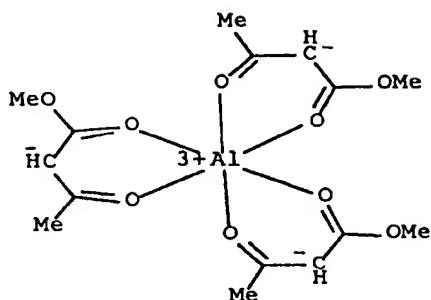
R für einen C1- bis C12-, vorzugsweise C1- bis C4-, Kohlenwasserstoff-Rest steht, der weiterhin 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2, Ether-Bindungen und/oder eine Hydroxygruppe aufweisen kann. Insbesondere bevorzugt ist für R ein C1- bis C2- Alkyl-Rest und

10 R' und R'' stehen, unabhängig voneinander, für H und/oder einen C1- bis C4- Alkylrest, vorzugsweise für H und/oder einen C1- bis C2- Alkylrest.

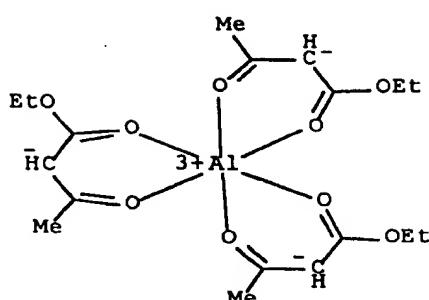
Glykolether-Verbindungen werden als weitere Komponente in der Zusammensetzung eingesetzt.

15 Weiterhin kann die Aluminium-Verbindung ein Umsetzungsprodukt der oben genannten Aluminium-Verbindungen (A) mit Verbindungen enthaltend Carboxyl- (einschließlich Acyl-), Ester-, Alkoholat- oder Hydroxy-Gruppen sein, wobei die Umsetzungsprodukte Aluminium-Verbindungen sind, die weiterhin mindestens einen der oben bezeichneten Liganden (I) aufweisen.

20 Besonders geeignete Aluminium-Verbindungen sind Aluminium-tris(methyl-acetoacetat) II (= Aluminium-Komplex des 3-Oxo-butansäuremethylesters [97494-08-1]), Aluminium-tris(ethylacetoacetat) III [15306-17-9]



III



III

Aluminium-tris(2-hydroxyethoxyethylacetatoacetat), acetoacetat) und Aluminium-tris(benzylacetatoacetat).

Aluminium-tris(dodecyl-

Diese Aluminiumverbindungen sind z.B. auf dem Wege der Derivatisierung von Aluminiumalkoholaten, vorzugsweise Aluminiumtriisopropoxid durch eine Ligandenau austausch-Reaktion zugänglich. Hierzu wird Aluminiumtriisopropoxid mit z.B. einer Acetessigsäureester-Verbindung umgesetzt.

10

Problematisch für den Einsatz dieser Aluminium-Verbindungen insbesondere in der Druckfarbenindustrie ist die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels. Verwendbar sind hier Mineralöle, die jedoch den Nachteil aufweisen, daß die Löslichkeit der Aluminium-Verbindungen begrenzt ist und daher nur niedrige Al-Gehalte eingestellt werden können. Geeignete Konzentrationen liegen unter 4 Gew%. Die in der Druckfarbenindustrie häufig genutzten Mineralöle im Siedebereich von 240 bis 310 °C führen in vielen Fällen nicht zu flüssigen Produkten.

20 Weiterhin muß bei der Auswahl des Lösungsmittels darauf geachtet werden, daß in einigen Verarbeitungsprozessen der Druckfarbenindustrie Verarbeitungstemperaturen bis in den Bereich von 200 °C erreicht werden. Der Zusatz niedrig siedender Lösungsmittel wie niederer Alkohole oder ein Überschuß an Acetessigsäureethylester (Ethylacetooacetat), der für diesen Fall in dem Additiv als weitere Rohstoffkomponente enthalten ist, ist damit ausgeschlossen.
25

Überraschend wurde gefunden, daß Glykolether-Verbindungen als Lösemittel für die genannten Aluminium-Verbindungen besonders geeignet sind. Glykolether-Verbindungen in Sinne der Erfindung sind oligomere Verbindungen, die im wesentlichen n $-(-X-O)-$ Einheiten aufweisen, worin X, ggf für jedes n unterschiedlich, für einen gesättigten C1- bis C6-, vorzugsweise C2- bis C4-, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoff steht, der an (einem) beliebigen Kohlenstoff-Atome(n) verknüpft sein kann und fakultativ z.B. eine weitere oder mehrere weitere -O- Bindungen (z.B. als =O, -OH oder -OR^{““} -Gruppe) tragen kann. n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 4. Die Glykolether-Verbindungen weisen vorzugsweise ausschließlich Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome auf, können ggf. aber auch z.B. ein weiteres anderes Atom pro Molekül aufweisen.

Die Endgruppen der Glykolether-Verbindungen (auch der Seitenketten) können -H, -R^{““}, -OH oder -OR^{““} Gruppen sein. R^{““} steht vorzugsweise für eine C1- bis C18-, bzw. C1- bis C6-, besonders bevorzugt C2- bis C4-, Kohlenwasserstoff-Gruppe, vorzugsweise eine Alkyl-Gruppe, oder für eine Glykolether-Verbindung mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise sind die Endgruppen -OR^{““} und -H, bezogen auf ein Molekül.

Weiterhin kann die Glykolether-Verbindung ggf. auch eine C=O Bindung (pro Molekül), z.B. in Form einer Ester-Bindung (z.B. als -COOR^{““} oder -OOCR^{““}) aufweisen. Die Glykolether-Verbindungen können z. B. auch alkylierte oder ethoxylierte Zuckermoleküle sein. Vorzugsweise weist die Glykolether-Verbindung ein Molekulargewicht von 60 bis 600 g/mol, besonders bevorzugt von 120 bis 400 g/mol auf.

Besonders bevorzugt ist mindestens eine freie -OH-Gruppe im Molekül enthalten. Besonders gut eignen sich Diethylenglykol-mono-n-butylether (DENB) und insbesondere der höher siedende Dipropylenglykol-mono-n-butylether (DPNB).

Die Aluminium-Verbindung (A) ist vorteilhafterweise zu mindestens 50 Gew.%, besonders bevorzugt zu mindestens 75 Gew.% in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, bezogen auf die Summe der Komponenten (A) und (B), enthalten. 5 Weiterhin wird die Aluminium-Verbindung (A) vorzugsweise in einer solchen Konzentration eingesetzt, daß ein Aluminiumgehalt der Zusammensetzung von mindestens 3 Gew.% resultiert. Die Glykolether-Verbindung (B) ist vorteilhafterweise zu mindestens 5 Gew.%, besonders bevorzugt zu mindestens 10 Gew.%, jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten (A) und (B), in der Zusammensetzung enthalten. 10

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn das Lösungsmittel zu Beginn der Synthese, also z.B. vor der Zugabe des Alkylacetoacetat-Derivates, anwesend ist bzw. kurz nach der Zugabe des Alkylacetoactat-Derivates zugegeben wird. Als 15 weitere Maßnahme hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Reaktion bei Temperaturen von über 140°C, besser über 160°C und insbesondere über 190°C, zu führen. Über diese Parameter hinaus ist vorzugsweise eine Mindestsynthesezeit von 5 h (bei z.B. über 190 °C) einzuhalten. In dieser Zeit finden eine Reihe von Umesterungs- und Zersetzungreaktionen statt, die durch die Komplexität des entstehenden 20 Gemisches offenbar eine Kristallisation des Produkts verhindern. Die Reinigung der Produkte kann durch Filtration, ggf. nach Zusatz von Filtrationsmitteln auf Basis von silikatischen Produkten oder Aktivkohle erfolgen.

So erhaltene Produkte sind lagerstabil in Gegenwart von Glas, Metall oder Kunststoffen oder unter sonstigen z.B. durch Umwelt- oder Temperatureinflüsse bedingten Faktoren. 25

Insbesondere reagiert die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf Verunreinigungen wie Schmutz, Wasser, Rost (Korrosion im Innern des unbeschichteten Fasses) nicht unter Bildung von Kristallen, auch dann nicht, wenn das Gebinde geöffnet wurde und dann unverschlossen stehenblieb. Hierbei wird weniger die Hydrolysereaktion mit der Luftfeuchtigkeit (eine Reaktion mit den Oberschichten des Pro- 30

dukts mit Wasser führt nur zu einer relativ geringen Beschleunigung des Kristallisationsprozesses) als vielmehr die in der Luft enthaltenen Staubpartikel als Auslöser für den Kristallisationsprozeß verantwortlich gemacht.

5 Die auf diese Weise hergestellten Produkte weisen die für Al-Alkoholat-Derivate einzigartige und überraschende Eigenschaft auf, über einen Zeitraum von mehr als 6 Monaten an der Luft lagerbar zu sein, ohne daß eine Trübung des Produkts durch Ausbildung von Hydrolyseprodukten oder Produktkristalle festzustellen ist. Das Produkt ist auch nach dieser Lagerung fließfähig und weist einen Al-Gehalt auf, der
10 nur unwesentliche Abweichungen gegenüber dem Zustand zu Beginn der Lagerung aufweist.

Zusammengefaßt weist das erfindungsgemäße Produkt folgende Eigenschaften auf:

- Einzigartige Stabilität gegenüber Hydrolyse
- Flüssiger Aggregatzustand trotz ungewöhnlich niedriger Lösemittelkonzentration
- Außergewöhnliche Eigenschaften sowohl in Bezug auf die Nutzbarkeit für UV/EB-härtende Druckfarbenbindemittel, als auch für Offset-Bindemittel auf Basis von Alkydharzen, Kohlenwasserstoffharzen
20 und/oder modifizierten Kolophonium-Harzen.

Die Rheologie von Druckfarben-Bindemitteln wird in der Regel durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung über eine Wechselwirkung z.B. in der Form einer Verknüpfung/Vernetzung von COOH- oder OH-funktionellen Gruppen mit der Aluminium-Verbindung eingestellt. Ist das Angebot an derartigen funktionellen Gruppen groß, reichen wenige Al-Zentren (0,5 bis 2, vorzugsweise etwa 1, Al-Atom je Summe aus COOH-Gruppen und -OH Gruppen bei Säurezahlen von bis ca. 25 10 mg KOH/g) aus. Ist die Säurezahl (und die OH-Zahl) des zu verdickenden Harzes deutlich niedriger als 10 mg KOH/g, muß zum Erzielen des gleichen Effekts eine höhere Konzentration des aluminiumhaltigen Derivats vorliegen (1 bis 15 Al-Atome je Summe aus -COOH- + -OH - Gruppen, um das Gleichgewicht d.h. die 30 Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung zwischen Al-O- und COOH- bzw. OH-

Gruppen zu erhöhen.

Entsprechend wird beobachtet, daß die Konzentration der erfindungsgemäß eingesetzten Aluminium - Verbindungen in COOH- und OH-armen Druckfarbenbindemitteln, wie sie häufig in UV/EB-härtenden Systemen auf Basis von Acrylsäureestern genutzt werden, vorteilhafterweise um den Faktor 5-15 höher liegen sollte, als dies in klassischen Bindemitteln unter Beteiligung von Alkyd- und Kolophoniummodifizierten Phenolharzen üblich ist.

In konventionellen Bindemitteln wie Alkydharzen, Kohlenwasserstoffharzen und Kolophonium-modifizierten Phenolharzen werden Konzentrationen von vorzugsweise 0,3 bis 2 Gew.% der Zusammensetzung als Additiv, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew% im Bindemittel (entspricht etwa 0,03 bis 0,1 Gew.% Aluminium im Bindemittel), verwendet. In UV/EB-härtenden Druckfarbenbindemitteln werden dagegen höhere Additivkonzentrationen von vorzugsweise 1 bis 10 Gew.% Additiv im Bindemittel (entspricht etwa einem Aluminiumgehalt von 0,06 bis 0,6 Gew.% Al) genutzt, um vernetzte Strukturen aufzubauen.

Da UV/EB-härtende Druckfarbenbindemittel aufgrund ihrer reaktiven Doppelbindungen nur eine begrenzte Temperaturbelastbarkeit aufweisen (bei Überschreiten der thermischen Grenzen droht die vorzeitige Aushärtung durch Polymerisation) ist der Prozeß der rheologischen Modifizierung bei niedrigeren Temperaturen als in klassischen Bindemitteln auf Basis von Alkydharzen und Kolophonium-modifizierten Phenolharzen durchzuführen. Dies führt dazu, daß wenig reaktive, relativ hydrolysestabile Al-Alkoholat-Derivate nicht zu einer hinreichenden Reaktionsgeschwindigkeit führen.

In diesem Zusammenhang ist es überraschend, daß die Anwendung der erfindungsgemäßen Aluminiumalkylacetatoacetat-Zusammensetzungen in einem Polyester- oder Acrylsäureester-basierten Bindemittel mit Säure- und OH-Zahlen < 2 mgKOH/g zu den effektivsten Ergebnissen in Bezug auf die notwendige Al-Konzentration und die rheologischen Eigenschaften des Bindemittels führt.

Obwohl die erfindungsgemäße Aluminiumalkylacetat-Zusammensetzungen eine niedrige Reaktivität besitzt, wird in Relation zum Al-Gehalt bei diesem Additiv im untersuchten System eine weit höhere Effektivität erzielt als bei allen anderen Al-Alkoholaten oder deren Derivaten des Standes der Technik.

Die erfindungsgemäß additivierten Druckfarben enthalten weiterhin farbgebende Zusätze wie Ruß, anorganische Pigmente, organische Pigmente und/oder lösliche organische Farbstoffe. Erfindungsgemäß finden die additivierten Druckfarben hauptsächlich im Offsetdruck Verwendung. Solche Druckfarben enthalten weiterhin Polyester- oder Polyacrylsäureester-Verbindungen als Bindemittel, die vorzugsweise zur Vernetzung durch Hitze, elektromagnetische Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, oder Elektronenstahl geeignete Gruppen, wie reaktive Doppelbindungen, enthalten. Daneben können Initiatoren für die entsprechende Vernetzungsreaktion in den Druckfarben enthalten sein. Solchermaßen ausgestattete Druckfarben gewährleisten eine sekundenschnelle Trocknung.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind weiterhin geeignet zur rheologischen Modifizierung von physikalisch trockenen Druckfarben auf Basis von Alkydharzen, modifizierten Kolophoniumharzen oder Kohlenwasserstoffharzen.

Beispiele

Beispiel 1

119,2 g Aluminiumtriisopropoxid (AIP) wurde mit 42,7 g Diethylenglycol-mono-n-butylether (DEnB) vermischt und auf 130 bis 140 °C erhitzt. 227,8 Ethylacetacetat (EAA) wurde bei Sumpftemperaturen bis 180 °C so zudosiert, daß parallel eine destillative Entfernung von 2-Propanol (IPA) aus dem Reaktionsgemisch erfolgte. Die Filtration ergab ein gelborangenfarbenes klares Produkt, das nach Zusatz eines Impfkristalls bei Lagerung an der Luft nach ca. 4 Tagen Kristalle bildete.

Beispiel 2

419 g AIP wurden bei 100 °C vorgelegt und mit Dipropylenglycol-mono-n-butylether (DPnB) versetzt. Nach Aufheizen auf 130 °C wurde EAA innerhalb von 5 90 Min. zugesetzt. Gleichzeitig wurde IPA destillativ entfernt. Nach Beendigung der Zugabe wurde destilliert, bis die Kopftemperatur sank. Die Sumpftemperatur erreichte dabei maximal 170 °C. Die anschließende Filtration ergab ein klares gelbes Produkt, das in Gegenwart eines Impfkristalls bei Lagerung an der Luft innerhalb von 4 Wochen Kristalle ausbildete.

10

Beispiel 3

1 mol Aluminium-sec.butoxid (ASB) wurde auf ca. 140 °C erhitzt und mit einem Gemisch aus 3 mol Methylacetooacetat (MAA) und 80 g DEnB versetzt. IPA wurde über Kopf abgezogen. Anschließend wird die Sumpftemperatur auf 180 °C erhöht und weiter destilliert. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde abgekühlt und durch Filtration ein gelborangenfarbenes klares Produkt erhalten. In Gegenwart von Impfkristallen und Lagerung an der Luft wurde die Bildung eines Feststoffs nach ca. 4 h beobachtet.

20

Beispiel 4

3 mol AIP wurden mit 220 g DPnB versetzt und auf 190 °C erhitzt. 9 mol EAA wurden bei dieser Temperatur über einen Zeitraum von 5 h zugesetzt und zeitgleich IPA durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nach Abkühlen und Filtration wurde ein orangefarbenes klares Produkt mit einer Al-Konzentration von 25 5,7 Gew.% erhalten, das in Gegenwart von Impfkristallen über einen Zeitraum von 6 Monaten an der Luft gelagert werden konnte, ohne daß eine Abscheidung von Feststoffen beobachtet wurde.

Beispiel 5

947 g AIP wurden mit 1810 g EAA innerhalb von 1,5 h so zur Reaktion gebracht, daß entstehendes Destillat abgezogen wurde. Nach erfolgter Zugabe wurde die Sumpftemperatur auf 180 °C angehoben, zur Entfernung von Leichtsiedern Vakuum angelegt und auf Filtrationstemperatur abgekühlt. Die Filtration ergab ein Produkt, das in IPA gelöst werden kann. Die hierbei erreichbare Al-Konzentration in lagerstabiler Lösung betrug max. 1 Gew.%.

Beispiel 6

Das Beispiel 6 wurde entsprechend Beispiel 5 durchgeführt. Im Unterschied aber mit abschließender Lösung in einem Druckfarben-typischen Mineralölschnitt der Siedelage von 260 bis 290 °C statt in IPA. Al-Konzentration über 3 Gew.% führten zu Produkten, die bei Raumtemperatur innerhalb von 24 h Kristalle ausbildeten.

Beispiel 7

Das Beispiel 7 wurde entsprechend Beispiel 1 durchgeführt. Im Unterschied aber mit der DPnB-Zugabe nach der Reaktion von AIP mit EAA. Das erhaltene Produkt kristallisierte innerhalb weniger Stunden nach Filtration und Abkühlung aus.

Beispiel 8

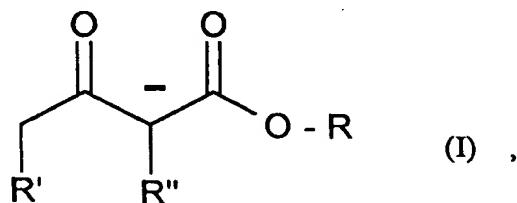
Ein Standard-Heatset-Firnis auf Basis eines Phenol-modifizierten Kolophoniumharzes (3 Teile) und eines Isophthalsäure-basierten Alkydharzes (2 Teile) sowie eines Mineralöls mit einem Siedebereich von 260 bis 290 °C (3 Teile) wurden bei einer Temperatur von 180 °C mit 0,6 bis 2,5 Gew.% des Produkts aus Beispiel 4 unter intensiver Rührung versetzt und für 15 - 60 Minuten bei dieser Temperatur belassen und anschließend abgekühlt. Das Harzgemisch wies eine Säurezahl von ca. 10 und eine OH-Zahl von ca. 30 auf. Durch die Additivierung entstand aus dem Firnis mit Newton'schem Fließverhalten ein homogenes und strukturviskoses Bindemittel mit Fließgrenze. Die exakten rheologischen Eigenschaften konnten durch geringfügige Variation der Additivkonzentration in der gewünschten Weise eingestellt werden.

Beispiel 9

Ein UV/EB-härtbares Acrylatharz (Säurezahl < 1 mgKOH/g, OH-Zahl < 2 mgKOH/g, Newton'sche Rheologie) wurde in Gegenwart von 1 - 5 Gew.% des in Beispiel 4 erhaltenen Produkts auf eine Temperatur von 100 °C erhitzt. Erhalten wurde ein von starker Strukturviskosität geprägtes Bindemittel für Druckfarben, dessen Rheologie durch entsprechende Einstellung des Al-Gehaltes an die Erfordernisse angepaßt werden konnte.

Patentansprüche**1. Zusammensetzung enthaltend**

5 (A) eine oder mehrere Aluminium-Verbindungen, die mindestens einen Liganden pro Aluminium - Atom der folgenden Art aufweisen:



worin

R für einen C1- bis C12- Kohlenwasserstoffrest steht, der weiterhin 1 bis 10 4 Ether-Bindungen und/oder eine Hydroxygruppe aufweisen kann, und

R' und R'' unabhängig voneinander für H und/oder einen C1- bis C4- Kohlenwasserstoffrest stehen und

(B) eine oder mehrere Glykolether-Verbindungen.

15 2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aluminium-Verbindung (A) zu mindestens 50 Gew%, vorzugsweise zu mindestens 75 Gew.%, jeweils bezogen auf die Summe der Komponenten (A) und (B), in der Zusammensetzung enthalten ist.

20 3. Zusammensetzungen einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Aluminium-Verbindung Aluminium-tris(methylacetoacetat) und/oder Aluminium-tris(ethylacetoacetat) ist.

4. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glykolether-Verbindung eine Verbindung ist, die n $-(\text{X}-\text{O}-)$ - Einheiten aufweist, worin X, ggf. für jedes n unterschiedlich, für einen substituierten oder unsubstituierten gesättigten C1- bis C6-, vorzugsweise C2- bis C4-, Kohlenwasserstoff steht und n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 10, vorzugsweise 2 und 4, steht.

5. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glykolether-Verbindung Dipropylenglykol-mono-n-butylether und/oder Diethylenglykol-mono-n-butylether ist.

6. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung zusätzlich Polyester- oder Polyacrylsäureester-Verbindungen enthält.

7. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung zusätzlich farbgebende Zusätze wie Ruß, anorganische Pigmente, organische Pigmente und/oder löslich organische Farbstoffe enthält.

8. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zusammensetzung durch Umsetzung eines C1- bis C12-Aluminiumalkoholates mit einer 3-Oxo-Carbonsäureester-Verbindung bei Temperaturen von über 140°C, vorzugsweise über 160°C in Gegenwart einer Glykolether-Verbindung herstellt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Produkt / die Zusammensetzung über 1 bis 10 h, vorzugsweise über 4 bis 8 h, während oder nach der Umsetzung bei über 140°C hält.

10. Zusammensetzung herstellbar nach einem der Verfahren gemäß den Ansprüchen 8 bis 9.

5 11. Verwendung der Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 und 10 als Additiv für farbgebende Zusammensetzungen.

12. Verwendung gemäß Anspruch 11 als Druckfarbenadditiv.

10 13. Verwendung gemäß Anspruch 11 als Additiv für strahlungs- oder elektro-
nenstrahl-härtende Druckfarben.

15 14. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Zusammensetzung in einer Konzentration von 0,2 bis 10
Gew.%, bezogen auf das Bindemittel in der farbgebenden Zusammensetzung einge-
setzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 98/02860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C07C69/72 C09D11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C07C C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 772 144 A (HARDMAN & HOLDEN LIMITED) 10 April 1954 see page 1, left-hand column, line 14 - line 23 see page 1, right-hand column, line 56 - line 69 see page 4; claims see page 3; example 8 --- 	1-4, 12
A	US 4 264 370 A (JOHN H. W. TURNER) 28 April 1981 see column 11 - column 14; claims see column 5 - column 10; examples 4, 10-14 see column 3, line 12 - line 50 --- -/--	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

14 January 1999

28/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kinzinger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 98/02860

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DD 269 142 A (VEB FORSCHUNG UND RATIONALISIERUNG, LACKE UND FARBEN, MAGDEBURG) 21 June 1989 see page 2; example see page 1; claim ----	1
A	US 4 329 269 A (NAOMITSU TAKASHINA ET AL.) 11 May 1982 see column 10; claims see column 7 - column 8; examples 1,2 see column 4, line 29 - column 6, line 17 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 98/02860

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 772144	A	NONE		
US 4264370	A	28-04-1981		NONE
DD 269142	A	21-06-1989		NONE
US 4329269	A	11-05-1982	JP 1307049 C JP 56100869 A JP 60032661 B	13-03-1986 13-08-1981 29-07-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/02860

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C07C69/72 C09D11/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 772 144 A (HARDMAN & HOLDEN LIMITED) 10. April 1954 siehe Seite 1, linke Spalte, Zeile 14 - Zeile 23 siehe Seite 1, rechte Spalte, Zeile 56 - Zeile 69 siehe Seite 4; Ansprüche siehe Seite 3; Beispiel 8 ---	1-4, 12
A	US 4 264 370 A (JOHN H. W. TURNER) 28. April 1981 siehe Spalte 11 - Spalte 14; Ansprüche siehe Spalte 5 - Spalte 10; Beispiele 4,10-14 siehe Spalte 3, Zeile 12 - Zeile 50 ---	1 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
---	--

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14. Januar 1999

28/01/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kinzinger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/02860

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DD 269 142 A (VEB FORSCHUNG UND RATIONALISIERUNG, LACKE UND FARBEN, MAGDEBURG) 21. Juni 1989 siehe Seite 2; Beispiel siehe Seite 1; Anspruch ----	1
A	US 4 329 269 A (NAOMITSU TAKASHINA ET AL.) 11. Mai 1982 siehe Spalte 10; Ansprüche siehe Spalte 7 – Spalte 8; Beispiele 1,2 siehe Spalte 4, Zeile 29 – Spalte 6, Zeile 17 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/02860

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 772144 A		KEINE	
US 4264370 A	28-04-1981	KEINE	
DD 269142 A	21-06-1989	KEINE	
US 4329269 A	11-05-1982	JP 1307049 C JP 56100869 A JP 60032661 B	13-03-1986 13-08-1981 29-07-1985